

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283416

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C08G 79/02

(21)Application number : 07-113755

(71)Applicant : SHIGEHARA JUNKO  
OTSUKA CHEM CO LTD  
TDK CORP

(22)Date of filing : 14.04.1995

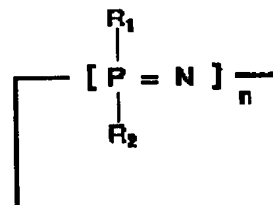
(72)Inventor : SHIGEHARA JUNKO  
NAKANAGA TAKEFUMI  
TADA YUJI  
INOUE TETSUJI  
NAKATANI KENJI

## (54) CYCLIC PHOSPHAZENE COMPOUND AND ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound having high heat-resistance and amorphous stability, free from unreacted residual chlorine and impurities and useful for an organic thin-film EL element, etc., by reacting a specific phosphazene with a specific amine.

CONSTITUTION: This cyclic phosphazene compound is expressed by formula [R1 and R2 are each [N,N'-diphenyl-N-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamino]-3-phenyloxy or phenoxy; n is 3 or 4; at least two of R1 groups and R2 groups are phenoxy]. The compound is produced by reacting hexachlorocyclotriphosphazene or octachlorocyclotetraphosphazene with N,N- diphenyl-N-(3-methylphenyl)-N'-(3-hydroxyphenyl)-1,1'-bisphenyl-4,4'-diamine and optionally reacting the reaction product with phenol. The reaction is preferably carried out e.g. in an organic solvent such as tetrahydrofuran at the refluxing temperature for 12-48hr, etc.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283416

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 79/02

識別記号

NUP

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 79/02

技術表示箇所

NUP

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平7-113755

(22)出願日

平成7年(1995)4月14日

(71)出願人 595067763

重原 淳孝

東京都杉並区高円寺南五丁目30番地12号

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 重原 淳孝

東京都杉並区高円寺南五丁目30番地12号

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 環状ホスファゼン化合物および有機薄膜EL素子

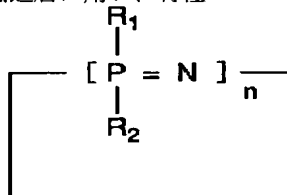
(57)【要約】

【目的】 耐熱性や非晶質安定性が高く、未反応の残留塩素や不純物が少ない化合物を得、これを有機薄膜EL素子の有機化合物層、特に正孔注入輸送層に用い、特性

に優れた素子を得る。

【構成】 化10で示される環状ホスファゼン化合物を合成し、これを有機薄膜EL素子に用いる。

【化10】

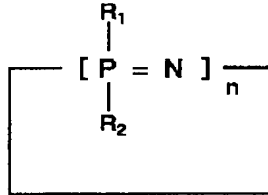


〔R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>；〔N，N′-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1，1′-ビフェニル-4，4′-ジアミノ〕-3-フェニルオキシ基 (OTPD) またはフェノキシ基 (OPh)；n；3または4；OTPDが分子内に2個以上存在〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で示され、ヘキサクロシクロトリホスファゼンまたはオクタクロシクロテトラホスファゼンにN, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを反応させて得られるか、またはこの反応の後さらにフェノールを反応させて得られる環状ホスファゼン化合物。

## 【化1】



【化1において、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は、それぞれ[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基またはフェノキシ基を表し、R<sub>1</sub> とR<sub>2</sub> とは同一でも異なるものであってもよい。nは3または4である。R<sub>1</sub> 同士およびR<sub>2</sub> 同士は同一でも異なるものであってもよく、これらR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> のうちの2個以上は[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基である。]

【請求項2】 請求項1の環状ホスファゼン化合物を含有する有機化合物層を少なくとも1層有する有機薄膜EL素子。

【請求項3】 前記環状ホスファゼン化合物を含有する有機化合物層が正孔注入輸送層であり、この正孔注入輸送層と発光層とを有する請求項2の有機薄膜EL素子。

【請求項4】 さらに電子注入輸送層を有する請求項3の有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、環状ホスファゼン化合物およびこの化合物を用いた有機薄膜のエレクトロルミネセンス（以下単にELという）現象を利用した有機薄膜EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 イーストマン・コダック社のC. W. Tangらにより開発された有機薄膜EL素子は、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第65巻第9号第3610頁（1989年）等によれば、一般的には陽極、正孔注入輸送層、発光層、陰極の順に構成され、以下のように作られている。

【0003】 図1に示すように、まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板（1）上に、蒸着またはスパッタリング法等でインジウムとスズの複合酸化物（以下ITOという）の透明導電性被膜の陽極（2）が形成される。次に正孔注入輸送層（3）として銅フタロシアニン（以下CuPcと略す）、あるいは1, 1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン（融点181.4℃～182.4℃）やN, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（融点120℃）等のテトラアールギアミンを、0.1μm程度以下の厚さに蒸着して形成する。

【0004】 次に正孔注入輸送層（3）上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下Alq3と略す）等の有機蛍光体を0.1μm程度以下の厚さで蒸着し、発光層（4）を形成する。最後に、その上に陰極（5）としてMg:Ag, Ag:Eu, Mg:Cu, Mg:In, Mg:Sn等の合金を共蒸着法により200nm程度蒸着している。

【0005】 また、安達らは発光層と陰極（5）の間に、電子注入輸送層（6）を設け、素子を作製した。アプライド・フェジックス・レター第57巻第6号第531頁（1990年）によると、その素子は、ITOの陽極上に正孔注入輸送層（3）としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン〔融点159～163℃、ガラス転移温度67℃（窒素下、20℃/分の昇温速度のDSCで測定）：以下TPDと略す。〕、発光層（4）として1-[4-N, N'-ビス（*p*-メトキシフェニル）アミノスチリル]ナフタレン、電子注入輸送層（6）として2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール（以下、単にBPBDという）、陰極（5）としてMgとAgの合金を順に積層している。

【0006】 以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として20～30V以下の直流低電圧を印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光し1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られる。しかし、上記で示した正孔注入輸送材料は、CuPcは耐熱性であるが、可視光線波長領域の吸収が大きく、また結晶性であるために蒸着膜が凹凸になり、CuPcのみを正孔注入輸送材料として用いた素子はEL発光の取り出し効率が低く、素子が電気短絡しやすくなる問題があった。

【0007】 1, 1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサンやN, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンあるいはTPDは、非晶質で平滑な蒸着膜が得られ、可視波長領域での吸収もないが、融点およびガラス転移温度が低いため、素子作成プロセスや素子駆動時の

発熱により、時間が経つにつれて膜が結晶化し素子が短絡しやすくなる問題があった。

【0008】テレビジョン学会技術報告16巻、2号、47頁(1992年)によると、脇本らは正孔注入輸送層にTPDの単層蒸着膜を用い発光層にキナクリドン(以下Qdという)を添加したAlq3蒸着膜を用いて最高輝度6800cd/m<sup>2</sup>(融解破壊直前)を得ている。この素子は4mA/cm<sup>2</sup>低電流駆動で初期輝度が275cd/m<sup>2</sup>得られるものの、輝度半減寿命は130時間であった。一般に有機薄膜EL素子は電流密度を上げて輝度を上げると、劣化速度が速くなるという問題があり、高輝度と長寿命を両立した素子を得るのは難しかった。

【0009】また、低分子のみから正孔注入輸送層は膜の機械的強度も弱く、有機層が低分子の蒸着のみで形成された素子はITOのエッチングパターンの段差部でショートしやすいという問題があり、これを改善すべくポリマー化を図った提案(東京農工大学 科学技術展'92 資料集 58頁第2項の化合物(1)、応用物理学会第3回講習会(1993)予稿集112-113頁、特開平5-310949号、同6-200244号)がなされている。このなかで、上記資料集や予稿集および特開平6-200244号には、側鎖にトリフェニルアミン系誘導体由来する基を置換したポリホスファゼン化合物が示されている。このようなポリホスファゼン化合物は、環状ホスファゼンの塩素置換体を開環重合してポリマー化するとともに上記置換基を導入することによって合成していると考えられる。そして、上記予稿集に記載のように、上記のポリホスファゼン化合物は、分子量がポリスチレン換算で100万以上であり、側鎖の置換率は70.7%である。

【0010】このように、上記のポリホスファゼン化合物は、高分子であるがゆえに、未置換の塩素が側鎖に残存すること、かつ精製が困難で高純度のものが得られないことなどから、上記予稿集にも述べられているように、未反応の残留塩素や不純物による素子の特性劣化が大きな問題となる。より具体的には、残留塩素と他の素子材料との反応が生じること、不純物による注入キャリアのトラップや再結合・発光領域およびその近傍での励起子の失活が生じること、などである。

【0011】従って、この点の改善が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に、耐熱性や非晶質安定性が高く、未反応の残留塩素や不純物がなく、有機薄膜EL素子や有機薄膜太陽電池、電子写真感光体等の光・電子機能を有する素子の有機化合物材料に適用できる、新規な環状ホスファゼン化合物を提供することである。第二に、この環状ホスファゼン化合物を用いることにより、耐熱性の問題や結晶化、未反応の残留塩素および不純物による劣化の問題を改善し、高輝度で長寿命な有機薄膜EL素子を提供すること

である。

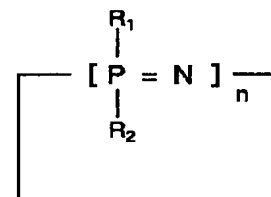
【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)の本発明により達成される。

(1) 下記化2で示され、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンまたはオクタクロロシクロテトラホスファゼンにN, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを反応させて得られるか、またはこの反応の後さらにフェノールを反応させて得られる環状ホスファゼン化合物。

【0014】

【化2】



【0015】[化2]において、R1 およびR2 は、それぞれ[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基またはフェノキシ基を表し、R1 とR2 とは同一でも異なるものであってもよい。nは3または4である。R1 同士およびR2 同士は同一でも異なるものであってもよく、これらR1 およびR2 のうちの2個以上は[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基である。]

(2) 上記(1)の環状ホスファゼン化合物を含有する有機化合物層を少なくとも1層有する有機薄膜EL素子。

(3) 前記環状ホスファゼン化合物を含有する有機化合物層が正孔注入輸送層であり、この正孔注入輸送層と発光層とを有する上記(2)の有機薄膜EL素子。

(4) さらに電子注入輸送層を有する上記(3)の有機薄膜EL素子。

【0016】

【作用】本発明の化2で示される環状ホスファゼン化合物は、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンまたはオクタクロロシクロテトラホスファゼンを出発原料として合成されるが、未反応の残留塩素が少ない。また、分子量もそれほど大きくないため、精製も容易で不純物が少ない。さらには、耐熱性に優れ、ガラス転移温度が高く、非晶質安定性に優れる。このため、この化合物を有機薄膜EL素子の有機化合物層、特に正孔注入輸送層に用いた場合、未反応の残留塩素による発光層材料等の他の素子材料との反応、不純物による注入キャリアのトラップや再結合・発光領域およびその近傍での励起子の失活な

どが防止される。また、耐熱性に優れ、安定性に優れた非晶質薄膜が得られ、薄膜の結晶化が防止される。従って、本発明の有機薄膜E1素子は高輝度で長寿命なものとなる。

【0017】なお、特開平6-200244号等には、正孔注入輸送層用の化合物として[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基を導入したポリホスファゼン化合物が示されている。しかし、この化合物はリニアなポリマーであり、本発明の環状の化合物とは明らかに異なるものである。

【0018】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0019】本発明の環状ホスファゼン化合物は、化2で示されるものである。化2について説明すると、化2において、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は、それぞれ[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基(OTPDと略すこともある)またはフェノキシ基(OPh)を表し、R<sub>1</sub> とR<sub>2</sub> とは同一でも異なるものであってもよい。nは3または4である。従って、R<sub>1</sub> とR<sub>2</sub> とは複数個存在するが、R<sub>1</sub> 同士およびR<sub>2</sub> 同士は同一でも異なるものであってもよい。これらR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> のうちの2個以上は[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基である。より好ましくは、n=3の場合R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> のうちの3個以上、n=4の場合4個以上が[N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基であることが好ましい。

【0020】このような環状ホスファゼン化合物は、n=3または4に応じ、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンまたはオクタクロロシクロテトラホスファゼンを出発原料とし、N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基のみを導入するときは、所定量のN, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを反応させて得られ

る。また、N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノ]-3-フェニルオキシ基のほかにフェノキシ基を導入したものを得る場合は、所定量のN, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンと反応させた後、さらに所定量のフェノールと反応させて得られる。

【0021】上記の反応は、テトラヒドロフラン(THF)等の有機溶媒中で還流温度にて全体で(2段階反応のときは合計時間で)12~48時間程度行えばよい。

【0022】この場合の収率は85~95%程度である。

【0023】また、環状ホスファゼン化合物の同定は、元素分析、マスペクトル、<sup>1</sup>Hあるいは<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>Hあるいは<sup>31</sup>P NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)等によって行うことができる。

【0024】また、純度(質量%)は99.9%以上である。この値は、液体クロマトグラフィーにより、分離した目的物ピークの吸光度を測定して得られた値である。

【0025】これらの環状ホスファゼン化合物は、出発原料に由来する残留塩素がほとんどなく、塩素置換率は、好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5~100%である。

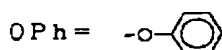
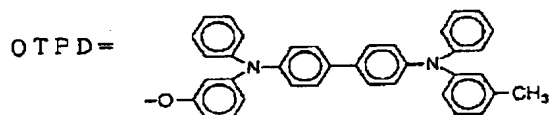
【0026】また、分子量は1500~4500程度であり、融点mpは90~140℃程度、ガラス転移温度Tgは80~120℃程度である。イオン化ポテンシャルIpは5.2~5.6eV程度である。このときの融点、ガラス転移温度は示差走査熱量測定(DSC)により窒素雰囲気下10℃/分の昇温スピードで測定して求めた値であり、イオン化ポテンシャルは理研計器(株)表面分析装置AC-1により大気下で測定した光電的仕事関数である。

【0027】これらの環状ホスファゼン化合物の具体例を表1に示す。表1には化2のR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とnとの組み合わせで示している。併せて、mp、Tg、Ipを示す。また、表1の脚注には置換基OTPDおよびOPhの構造式を示す。

【0028】

【表1】

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	mp (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	I <sub>p</sub> (eV)
A	OTPD	OPh	3	95	86	5.5
B	OTPD	OTPD	3	127	118	5.4
C	OTPD	OPh	4	100	91	5.5
D	OTPD	OTPD	4	125	112	5.4



【0029】本発明の環状ホスファゼン化合物は、融点およびガラス転移温度の値からわかるように耐熱性や非晶質安定性が良好であり、薄膜形成性に優れる。

【0030】このようなことから、本発明の環状ホスファゼン化合物は有機薄膜EL素子に用いることが好ましい。環状ホスファゼン化合物は1種以上用いても2種以上併用してもよい。環状ホスファゼン化合物は、合成経路等により、[N, N' -ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミノ]-3-フェニルオキシ基およびフェノキシ基の置換数が異なる化合物の混合物として得られることがあるが、有機薄膜EL素子に用いる場合はこの混合物をそのまま用いることができる。このような使用目的では、未置換の残留塩素による素子の特性劣化を防止できればよく、本発明の環状ホスファゼン化合物は残留塩素が極めて少ないものであるため、置換基の種類や数等が異なる化合物の混合物を使用しても全く支障がない。

【0031】以下、本発明の環状ホスファゼン化合物を用いた本発明の有機薄膜EL素子について説明する。

【0032】本発明の有機薄膜EL素子は、本発明の環状ホスファゼン化合物を含有する少なくとも一層の有機化合物層を有する。本発明の化合物は正孔注入輸送性に優れるため、正孔注入輸送層に用いることが好ましい。従って、本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いる場合について説明する。

【0033】本発明の有機薄膜EL素子の構成例を図1から図3に示す。図1は、本発明の有機薄膜EL素子を、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、発光層(4)、陰極(5)の順に構成した場合の例である。また、図2は、図1の構成において、発光層(4)と陰極(5)との間に、さらに、電子注入輸送層(6)を設けた例である。また、図3は、図1の構成

において、素子上に封止層(7)を設け、さらに接着性樹脂層(9)を介して封止板(8)を接着し、素子を密封した例である。

【0034】図1～図3に示すように構成した有機薄膜EL素子では、正孔注入輸送層(3)側を正として電源(10)にリード線(11)で接続し、一方陰極取り出し口(12)からも電源(10)の負側にリード線(11)で接続し直流電圧を印加する。

【0035】以下、さらに詳しく素子材料および素子の製造方法について説明する。

【0036】陽極(2)は、ガラスはプラスチックフィルム等の透明絶縁性の基板(1)上にITO(仕事関数4.6～4.8eV)や酸化亜鉛アルミニウムのような透明導電性物質を真空蒸着やスパッタリング法等で被覆した表面抵抗10～50Ω/cm<sup>2</sup>、可視光線透過率80%以上の透明電極、または金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極やポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の高分子を被覆した半透明電極が望ましい。

【0037】しかし、別の場合として、陽極(2)が不透明な場合には、正孔注入輸送層(3)を通して発光層(4)へ正孔注入しやすい仕事関数の値の大きい金、プラチナ、パラジウム、ニッケル等の金属板、シリコン、ガリウムリン、アモルファス炭化シリコン等の仕事関数が4.6eV以上、好ましくは4.6～5.1eV程度の半導体基板、もしくはそれらの金属や半導体を、絶縁性の基板(1)上に被覆して陽極(2)に用い、陰極(5)を透明電極もしくは半透明電極とすることもできる。陰極(5)も不透明であれば、発光層(4)の少なくとも一端が透明である必要がある。

【0038】陽極(2)の厚さは10～300nm程度である。

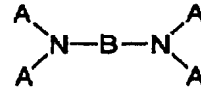
【0039】次に本発明の化合物を用いた正孔注入輸送

層(3)を陽極(2)上に形成する。しかし、層間の密着性向上、劣化防止、色調の調整等の目的で特開平5-271652号、特開平5-311163号、特開平5-331286号、特開平4-230997号公報中に記載または言及されている材料や米国特許第3265496号明細書、同4025341号、同3873311号、同3873312号、ヨーロッパ特許第295115号明細書、同295125号、同295127号の中で述べられている正孔輸送性ポリマー材料の層またはC u P cやフタロシアニン等の金属および無金属フタロシアニン類、耐熱性の低分子正孔注入輸送材料の層または化3で表される低分子芳香族第三級アミン正孔輸送材料の層、またはアモルファスのS iやS i C、S eなどの

無機化合物を含む層と積層し、2層以上の多層の正孔注入輸送層を形成してもよい。また、本発明の化合物と混合して用いてもよい。

【0040】

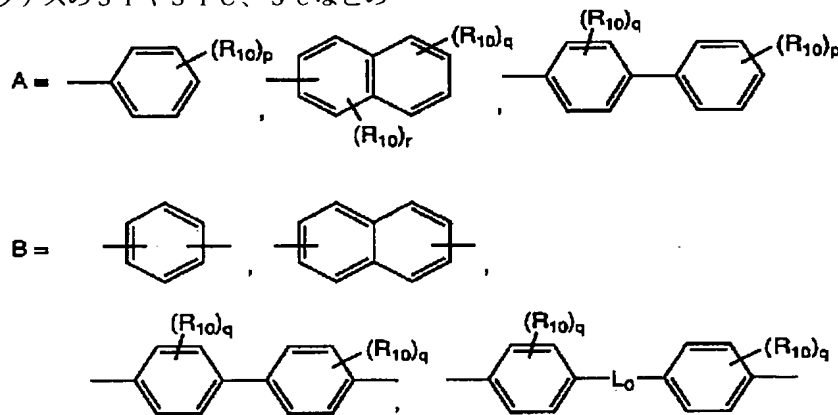
【化3】



【0041】なお、化3において、AおよびBは化4に示されるものである。

【0042】

【化4】



【0043】化4中、R<sub>10</sub>はアルキル基等の一価の置換基を表し、L<sub>0</sub>はアルキレン基等の二価の連結基を表す。pは0または1~5の整数であり、qは0または1~4の整数であり、rは0または1~3の整数である。

【0044】この際の正孔注入輸送層は真空蒸着法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等各種の成膜方法を適用して形成することができる。

【0045】正孔注入輸送層(3)の厚さは1~100nm程度とすればよく、2層以上設けるときの合計厚さをこの範囲にすればよい。

【0046】次に、正孔注入輸送層(3)上に発光層(4)を形成する。用いる蛍光色素等の蛍光体の例としては、米国ラムダフィジック社のレーザーダイカタログに記載されているクマリン4、クマリン120、クマリン2、クマリン151、クマリン307、クマリン500、フルオロール7GA等が挙げられる。その他、発光層(4)に用いる蛍光体としては、可視領域に蛍光を有し、適当な方法で成膜できる任意の蛍光体が挙げられる。

【0047】例えば、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノールリチウム、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)、トリス(5,7-ジ

クロロ-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)亜鉛、トリス(5-フルオロ-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)スカンジウム、ビス[8-(p-トシル)アミノキノリン]亜鉛錯体およびカドミウム錯体、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン、あるいは特開平4-31488号公報、米国特許第5141671号明細書、同4769292号明細書中で言及されている蛍光物質等が挙げられる。

【0048】これらの発光層材料の成膜は真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンコートなどの方法でコーティングすることにより行われる。

【0049】発光層(4)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても1μm以下であり、好ましくは1~100nmである。また、これらの蛍光性ポリマーや分子にビニル基、アクリル基、メタクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチル基、シンナモイル基、スチレンメチルオキシ基、プロピオロイル基、プロパルギル基等の重合性、架橋性の基を導入した材料を用

いて成膜後に熱、光、放射線で重合、架橋することもできる。

【0050】また、発光層(4)中の蛍光体は、発光波長変換、発光効率向上のために、米国ランダフィジック社またはイーストマンコダック社のレーザーダイカログに記載されているクマリン系やキナクリドン系、ペリレン系、ピラン系等の、2種類以上の蛍光体をドーピングするか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は赤外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。

【0051】図2に示すような構成とし、発光層(4)上に電子注入輸送層(6)を積層する場合、電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、分子の最低空軌道(LUMO)のエネルギーレベルが発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベル(仕事関数)の間にあり、 $I_p$ が発光層材料より大きく、成膜性がよいことである。さらに陽極(2)が不透明で、透明もしくは半透明の陰極(5)から光を取り出す構成の素子においては少なくとも発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。

【0052】本発明における電子注入輸送層には、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(BPBD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、および浜田らの合成したオキサジアゾール誘導体(日本化学会誌、1540頁、1991年)等を用いることができるが、上記例に特に限定されるものではなく、場合によっては発光層材料の例に挙げた化合物を用いることが可能な場合もある。

【0053】電子注入輸送層(6)の成膜は真空蒸着法、累積膜の方法により行われ、1~100nmの厚さに成膜される。

【0054】次に陰極(5)を発光層(4)または電子注入輸送層(6)上に形成する。陰極は、電子注入を効果的に行うために発光層(4)または電子注入輸送層(6)と接する面に低仕事関数の物質が使われ、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系が用いられる。

【0055】仕事関数の例としてはMg単体で約3.6eVであり、MgにLi等アルカリ金属を添加した場合は3.1~3.2eVに低下する。アルカリ金属を含む低仕事関数陰極を用いた場合には、さらにその上にアルカリ金属を含まないMg、Al、Ag等の金属層を積層し保護層としてもよい。陰極(5)の形成方法は、抵抗加熱方法により $10^{-3}$ Pa以下の真空度の下で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着する。このとき、0.01~0.3 $\mu$ m程度の膜厚

で形成されるが、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法やスパッタリング法により共蒸着ではなく、合金ターゲットを用いて成膜することもできる。

【0056】図3に示すように、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(7)を形成する構成とすると、封止層(7)は、陰極(5)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例としては、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $GeO$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $GeO_3$ 、 $ZnO$ 、 $TeO_2$ 、 $SbO_3$ 、 $SnO$ 、 $B_2O_3$ 等の酸化物、 $MgF_2$ 、 $LiF$ 、 $BaF_2$ 、 $AlF_3$ 、 $FeF_3$ 、 $CaF_2$ 等の沸化物、 $ZnS$ 、 $GeS$ 、 $SnS$ 等の硫化物等のガスおよび水蒸気バリアー性の高い無機化合物が挙げられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合して蒸着、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により成膜する。抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できる $GeO$ が優れている。陰極保護のために、封止層中、または封止層に接する面上に封止用無機化合物としてLi等のアルカリ金属やCa等のアルカリ土類金属との混合層を設けてもよい。

【0057】さらに湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層(9)を用いて、ガラス板等の封止板(8)を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0058】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、前述のように、正孔注入輸送層(3)側を正として電源(10)にリード線(11)で接続し直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(3)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。本発明の有機薄膜EL素子は基板上に2次元に配列することにより文字や画像を表示可能な薄型ディスプレイをすることができる。

【0059】なお、本発明の環状ホスファゼン化合物は、ドナー性を有する有機半導体材料として有機薄膜EL素子以外の光電変換素子、例えば太陽電池や光センサーあるいは電子写真感光体への応用も可能である。

【0060】

【実施例】以下、本発明を比較例とともに示す実施例によって具体的に説明する。

【0061】＜実施例1＞

(1) N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(II)の合成

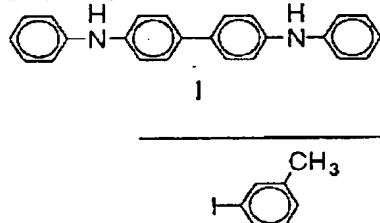
【0062】化5に示すスキームに従って以下のように合成した。

【0063】N, N'-ジフェニルベンジジン(I)  
(100mmol, 33.6g)、m-ヨードトルエン(100mmol, 24.0g)、銅粉(200mmol, 12.7



13

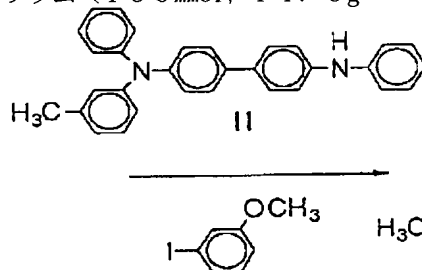
g)、炭酸カリウム(400mmol, 55.3g)、およびヨウ化第一銅(3mmol, 0.6g)をo-ジクロロベンゼン500mlに加え、これらの混合物を24時間還流した。反応終了後、銅粉および塩を濾過によって除き、濾液を減圧下で濃縮した。この濃縮物をベンゼンに溶解し、水で3回繰り返し洗浄した。ベンゼン溶液を濃縮



【0065】(2) N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(III-Me)の合成

【0066】化6に示すスキームに従って以下のように合成した。

【0067】N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(II) (70mmol, 29.9g)、m-ヨードアニソール(105mmol, 24.6g)、銅粉(140mmol, 8.9g)、炭酸カリウム(105mmol, 14.5g



【0069】(3) N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(IV)の合成

【0070】化7に示すスキームに従って以下のように合成した。

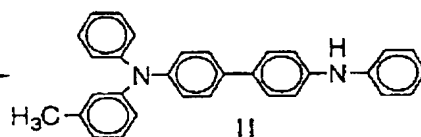
【0071】N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(III-Me) (65mmol, 34.6g)、ヨウ化トリメチルシリル(170mmol, 34.0g)およびヨウ化ナトリウム

14

し、粗生成物42gを得た。シリカゲルを充填したカラムで精製し、目的物30.7gを得た。収率：72% (溶離液はヘキサン：80容量部とベンゼン：20容量部を混合したものをを用いた。)

【0064】

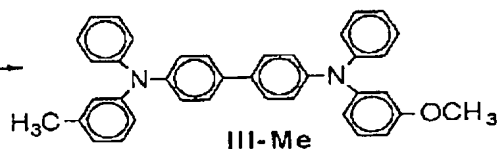
【化5】



)、およびヨウ化第一銅(2mmol, 0.4g)をo-ジクロロベンゼン350mlに加え、これらの混合物を24時間還流した。反応終了後、銅粉および塩を濾過によって除き、濾液を減圧下で濃縮した。この濃縮物をベンゼンに溶解し、水で3回繰り返し洗浄した。ベンゼン溶液を濃縮し、粗生成物36.5gを得た。シリカゲルを充填したカラムで精製し、目的物35gを得た。収率：94% (溶離液はヘキサン：70容量部とベンゼン：30容量部を混合したものをを用いた。)

【0068】

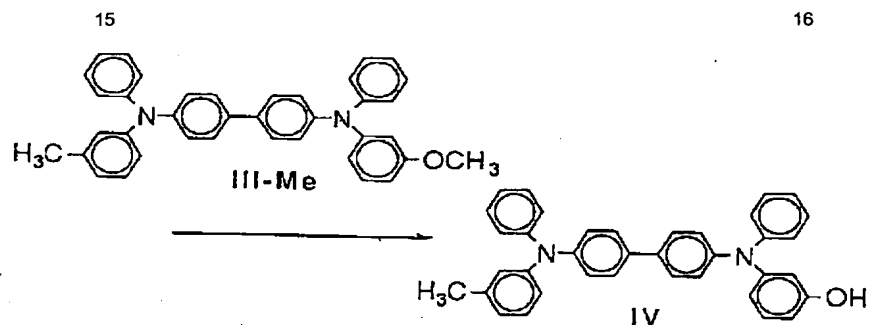
【化6】



(170mmol, 25.5g)をスルホラン150mlに加え、180℃で24時間反応した。反応液を水に投入した後、ベンゼンで生成物を抽出した。このベンゼン層を、水で3回繰り返し洗浄した。濃縮し、粗生成物35gを得た。シリカゲルを充填したカラムで精製し、目的物28.0gを得た。収率：83% (溶離液はヘキサン：80容量部とベンゼン：20容量部を混合したものをを用いた。)

【0072】

【化7】



#### 【0073】(4) 化合物Aの合成

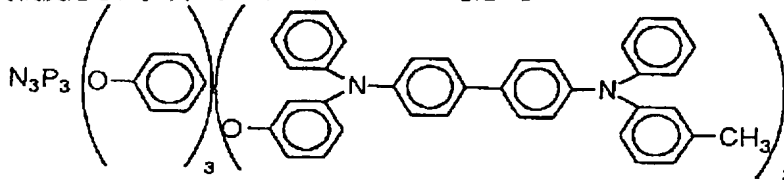
化8に示すスキームに従って以下のように合成した。

【0074】N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(IV) (25mmol, 13.0g) のテトラヒドロフラン (300ml) 溶液にカリウム-t-ブトキシド (26mmol, 2.9g) を加え、IVのカリウム塩を調製した。この溶液に、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン (25unit mmol, 2.9g) のテトラヒドロフラン (50ml) 溶液を添加した後、還流温度で1時間反応した。次にフェノール

(17.5mmol, 16.5g)、ナトリウム (26g-atom, 3.2g)、テトラヒドロフラン (300ml) で調製したナトリウムフェノラートを先の反応液に添加し、還流温度で24時間反応した。反応後、減圧下で濃縮して、これにベンゼンを加え、水で3回繰り返し洗浄した。ベンゼン層を濃縮し、粗生成物16.3gを得た。シリカゲルを充填したカラムで精製し、目的物14.5gを得た。(溶離液はヘキサン: 50容量部とベンゼン: 50容量部を混合したものを用いた。)

【0075】

【化8】



【0076】原料仕込から計算した構造式は、N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OPh)<sub>3</sub>(OTPD)<sub>3</sub>(化合物A)である(分子量: 1965、収率: 89%)。

【0077】生成物は、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>31</sup>P-NMR、マスペクトルで同定を行い、目的物が合成できていることを確認した。

【0078】純度: 99.9% (液体クロマトグラフィーによる)

マスペクトル: m/e 1965

NMRスペクトル: <sup>1</sup>H-NMR 図4、<sup>31</sup>P-NMR 図5

IRスペクトル: 図6

元素分析: 計算値/%: C, 78.76; H, 5.23; N, 6.41; P, 4.72

測定値/%: C, 78.49; H, 5.39; N, 6.22; P, 4.54

融点95℃、ガラス転移温度86℃(表1に記載、示差走査熱量測定(DSC)による)

【0079】<実施例2>N, N'-ジフェニル-N-(3-メチルフェニル)-N'-(3-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(IV) (250mmol, 130g) のテトラヒドロフラン (3000ml) 溶液にカリウム-t-ブトキシド (260mmol, 29g) を加え、IVのカリウム塩を調製した。この溶液に、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン (25

unit mmol, 2.9g) のテトラヒドロフラン (50ml) 溶液を添加した後、還流温度で24時間反応した。処理ならびに精製は実施例1と同様に行った。

【0080】<sup>1</sup>H-および<sup>31</sup>P-NMRならびに元素分析からN<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OTPD)<sub>6</sub>(化合物B)を確認した。

【0081】<実施例3>実施例1のヘキサクロロシクロトリホスファゼン2.9gに代えて、オクタクロロシクロテトラホスファゼン1.3gを使用し、実施例1と同様の処理ならびに精製を行った。

【0082】<sup>1</sup>H-および<sup>31</sup>P-NMRならびに元素分析からN<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(OPh)<sub>4</sub>(OTPD)<sub>4</sub>(化合物C)を確認した。

【0083】<実施例4>実施例2のヘキサクロロシクロトリホスファゼン2.9gに代えて、オクタクロロシクロテトラホスファゼン1.3gを使用し、還流反応を24時間行い、実施例2と同様の処理ならびに精製を行った。

【0084】<sup>1</sup>H-および<sup>31</sup>P-NMRならびに元素分析からN<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(OTPD)<sub>8</sub>(化合物D)を確認した。

【0085】<実施例5>厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮

沸エタノール中から引き上げて乾燥してUV/O<sub>3</sub> 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下まで減圧した。

【0086】次いで、実施例1の化合物N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OPh)<sub>3</sub>(OTPD)<sub>3</sub>(化合物A)を蒸着速度0.1~0.2 nm/secで約50 nmの厚さに蒸着し、透明な非晶質性の薄膜を得た。これを大気中より過酷な環境である30℃~100% RHおよび60℃~90% RHの恒温層に3ヶ月間以上放置しても結晶化は起こらず、安定な非晶質状態を維持しており、高い薄膜形成能と放置安定性を示した。また、同様にして作製した膜について、AC-1でI<sub>p</sub>を測定したところ、5.5 eVであった(表1に記載)。

【0087】<実施例6>実施例2~4の化合物についても、実施例5と同様に実験したところ、実施例5と同様、3ヶ月間以上放置しても結晶化は起こらなかった。また蒸着膜のI<sub>p</sub>は表1に示すとおりである。

【0088】<比較例1>実施例1の化合物の代わりに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を用いた以外は実施例5と同様な方法にて薄膜を作製し、30℃~100% RHの恒温層に放置したところ、3日目に結晶化が始まった。

【0089】<実施例7>厚さ200 nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥してUV/O<sub>3</sub> 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下まで減圧した。

【0090】まず、実施例1の化合物N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OPh)<sub>3</sub>(OTPD)<sub>3</sub>(化合物A)を蒸着速度0.1~0.2 nm/secで約50 nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。さらに、減圧状態を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.1~0.2 nm/secで約50 nmの厚さに蒸着し、発光層とした。さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg(重量比10:1)を蒸着速度0.2~0.3 nm/secで約200 nmの厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。

【0091】このEL素子に直流電圧を印加すると、約3Vで目視可能な発光をし始め、最高輝度は11Vにおいて18600 cd/m<sup>2</sup>(電流密度755 mA/cm<sup>2</sup>)であった。また、この素子を乾燥雰囲気下10 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。初期は、5.9Vで300 cd/m<sup>2</sup>、輝度の半減時間は約500時間で、その間の駆動電圧の上昇は6.3Vであった。

【0092】<実施例8>実施例7において、正孔注入輸送層に実施例4の化合物N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(OTPD)<sub>8</sub>(化合物D)を用いた以外は同様にして素子を得、特性を調べた。その結果、約3Vで目視可能な発光をし始め、最

高輝度は11Vにおいて25000 cd/m<sup>2</sup>(電流密度755 mA/cm<sup>2</sup>)であった。また、この素子を乾燥雰囲気下10 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。初期は、5.9Vで350 cd/m<sup>2</sup>、輝度の半減時間は約1000時間で、その間の駆動電圧の上昇は5.2Vであった。

【0093】なお、実施例7において、正孔注入輸送層に、実施例2で合成した化合物B、実施例3で合成した化合物Cをそれぞれ用いたEL素子を同様に作製し、実施例7と同様に特性を調べたところ、実施例7、8と同様の結果が得られた。また、化合物A~Dの2種以上の化合物を種々組み合わせて正孔注入輸送層に用いたEL素子を作製し、同様に特性を調べた。この場合も上記と同様の結果が得られた。

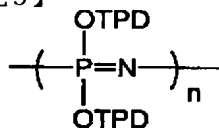
【0094】<比較例2>実施例7において、正孔注入輸送層にTPDを用いた以外は同様にしてEL素子を得、特性を調べた。その結果、約3.5Vで目視可能な発光をし始め、最高輝度は11Vにおいて11100 cd/m<sup>2</sup>(電流密度675 mA/cm<sup>2</sup>)であった。また、この素子を乾燥雰囲気下10 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。初期は、5.6Vで210 cd/m<sup>2</sup>であったが、約130時間後に電流リーク(短絡)が起こり、輝度は半減以下に大きく低下した。その間の駆動電圧の上昇は2.3Vであった。

【0095】<比較例3>実施例7において、正孔注入輸送層に特開平6-200244号に示されるポリホスファゼン化合物(化9)を用い、スピンコート法にて成膜するほかは同様にしてEL素子を得、特性を調べた。その結果、印加電圧が6Vをこえたところで、目視可能な発光をし始め、最高輝度は15Vにおいて約4000 cd/m<sup>2</sup>(電流密度約270 mA/cm<sup>2</sup>)であった。この素子を乾燥雰囲気下10 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。初期は10.5Vで150 cd/m<sup>2</sup>であったが、その後の電圧上昇が大きく、輝度半減時間は短かった。

【0096】このものにおいて、特性が劣化するの、分子中に存在する残留塩素と不純物によると考えられる。

【0097】

【化9】



(nは整数)

【0098】

【発明の効果】本発明の環状ホスファゼン化合物は、残留塩素等の不純物がなく、高純度で透明な、高いT<sub>g</sub>を

持つ耐熱性化合物として得られる。さらには、それらを有機薄膜EL素子の有機化合物層、特に、正孔注入輸送層に用いることにより、高輝度で長寿命な有機薄膜EL素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の一構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の有機薄膜EL素子の他の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の有機薄膜EL素子のさらに他の構成例を示す断面図である。

【図4】本発明の化合物の $^1\text{H}$ NMRスペクトルを示すグラフである。

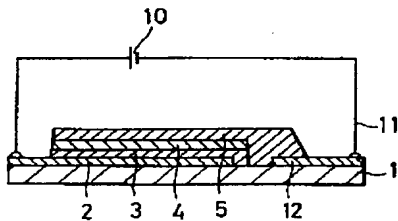
【図5】本発明の化合物の $^{31}\text{P}$ NMRスペクトルを示すグラフである。

【図6】本発明の化合物のIRスペクトルを示すグラフである。

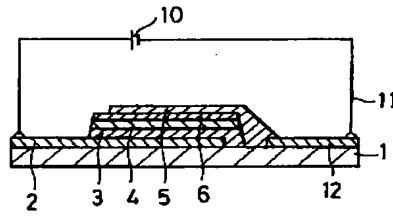
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極
- 6 電子注入輸送層
- 7 封止層
- 8 ガラス板
- 9 接着性樹脂層
- 10 電源
- 11 リード線
- 12 陰極取り出し口

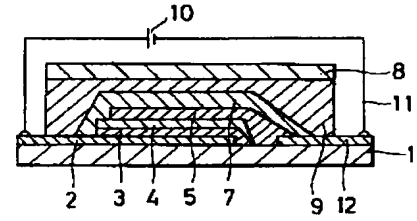
【図1】



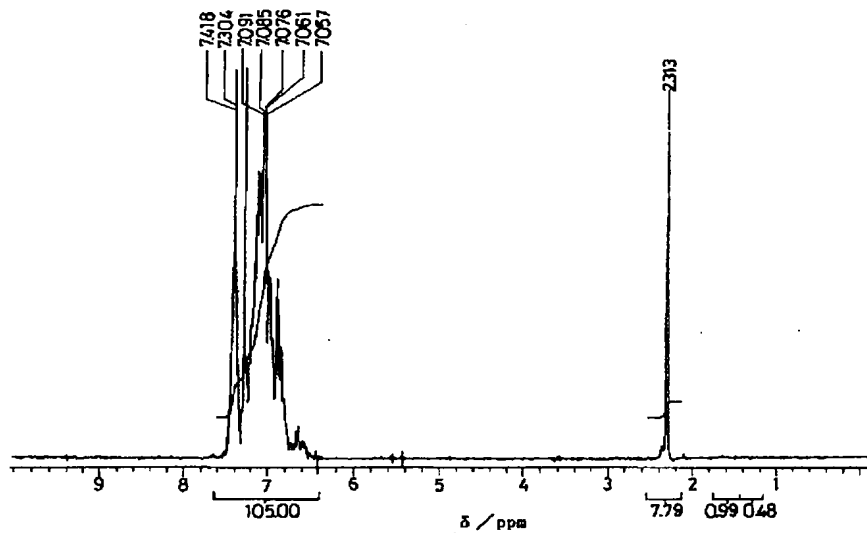
【図2】



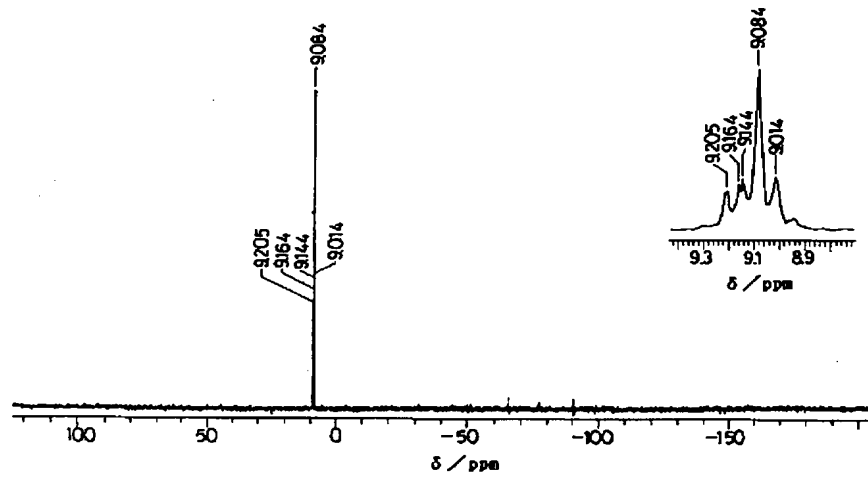
【図3】



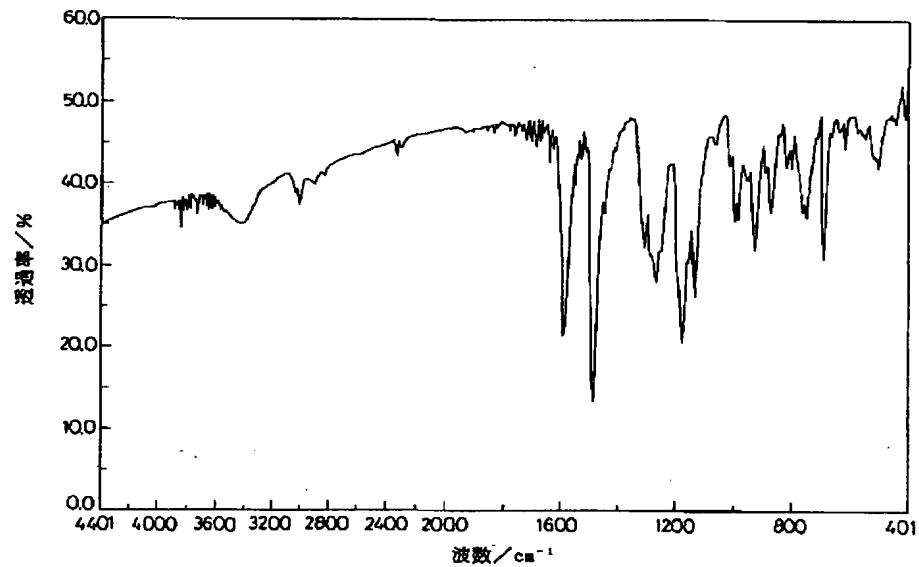
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 中長 偉文  
 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
 塚化学株式会社徳島研究所内  
 (72)発明者 多田 祐二  
 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
 塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 井上 鉄司  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
 ーディーケイ株式会社内  
 (72)発明者 中谷 賢司  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
 ーディーケイ株式会社内